

## N-Phosphonomethylglycin

VON W. S. SHELDRIK\* UND M. MORR

*Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim,  
Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 8. September 1980; angenommen am 3. November 1980)

**Abstract.**  $C_3H_8NO_5P$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 8.673$  (2),  $b = 7.977$  (3),  $c = 9.889$  (3) Å,  $\beta = 105.67$  (3)°,  $M_r = 169.1$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.70$  Mg m<sup>-3</sup>. Final  $R = 0.057$ . The molecule displays a betaine structure with the nitrogen protonated. A *gauche* conformation is found for the CNCC fragment.

**Einleitung.** N-Phosphonomethylglycin (=Glyphosate) gehört in die Gruppe der nichtselektiven, ausschliesslich über das grüne Blatt wirkende Herbizide. Als Bestandteil von Roundup® (Monsanto) ist Glyphosate im Handel erhältlich. Durch den systemischen Stofftransport von Glyphosate werden auch ausdauernde unterirdische Pflanzenteile mehrjähriger Unkraut- und Ungras-Arten erfasst. Gegenüber Insekten und Bakterien ist die Toxizität von Glyphosate relativ gering. Daraus ist abgeleitet worden, dass Glyphosate einen pflanzenspezifischen biochemischen Reaktionsweg hemmt (Franz, 1978). Als mögliche Reaktionswege sind die Photosynthese, die Biosynthese von Aminosäuren sowie der Membrantransport von Kalium- und Phosphat-Ionen vorgeschlagen worden. Von den zahlreichen Derivaten, die durch die Phosphonomethylation von Aminosäuren synthetisiert worden sind, erwies sich Glyphosate als das Wirkungsvollste. Als Beitrag zum Verständnis der Wirkung von Glyphosate berichten wir hier über seine Molekülstruktur.

Gitterkonstanten wurden diffraktometrisch von 15 Reflexen  $\pm(hkl)$  mit hohem  $2\theta$ -Wert unter Verwendung von Cu  $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54178$  Å) bestimmt. Die Intensitäten wurden auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Type P2<sub>1</sub>) im  $\theta$ - $2\theta$ -Betrieb (Cu  $K\alpha$ ,  $3,5 \leq 2\theta \leq 135^\circ$ ) gesammelt. Hierbei wurde eine Abtastbreite von  $2\theta(K\alpha_1) - 1,2^\circ$  bis  $2\theta(K\alpha_2) + 1,2^\circ$  verwendet. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [ $\mu(Cu K\alpha) = 3,37$  mm<sup>-1</sup>] angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 1068 unabhängige Reflexe mit  $F^2 \geq 2,5\sigma(F^2)$ . 115 Reflexe mit  $F^2 < 2,5\sigma(F^2)$  galten als nicht beobachtet und erhielten ein Gewicht von 0 bei der Verfeinerung der Struktur.

\* Korrespondenzautor.

Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELX, G. M. Sheldrick) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu den Zuverlässigkeitswerten  $R = 0,057$ ,  $R_w = 0,058$  verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung  $w = [\sigma^2(F_o) + 0,0001F_o^2]^{-1}$  gegeben. Die Funktion  $\sum w\Delta^2$

Tabelle 1. Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) und isotropen Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

Für die Nichtwasserstoffatome wurden äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren berechnet.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
P	-509 (1)	2244 (1)	5747 (1)	27
O(1)	-1472 (2)	3772 (3)	5866 (1)	33
O(2)	-438 (3)	2187 (3)	4175 (3)	37
O(3)	-994 (3)	590 (3)	6216 (2)	35
C(1)	1556 (3)	2581 (4)	6748 (4)	31
N(2)	2070 (3)	4347 (3)	6632 (3)	31
C(3)	3793 (3)	4642 (5)	7325 (4)	39
C(4)	4850 (3)	3926 (4)	6493 (3)	31
O(4)	4357 (3)	3235 (3)	5370 (3)	43
O(5)	6359 (3)	4162 (3)	7167 (3)	43
H(11)	2321 (3)	1754 (4)	6355 (4)	41 (10)
H(12)	1670 (3)	2300 (4)	7839 (4)	43 (11)
H(31)	4000 (3)	5976 (5)	7439 (4)	57 (12)
H(32)	4093 (3)	4061 (5)	8349 (4)	58 (13)
H(21)	1842 (49)	4650 (48)	5640 (21)	54 (12)
H(22)	1479 (38)	4980 (39)	7153 (33)	37 (9)
H(51)	6968 (55)	4025 (61)	6473 (40)	82 (16)
H(2)	91 (68)	1104 (42)	4238 (58)	115 (22)

Tabelle 2. Molekülgeometrie

(a) Bindungslängen (Å)

O(1)–P	1,501 (2)	O(2)–P	1,573 (3)
O(3)–P	1,496 (2)	C(1)–P	1,817 (3)
N(2)–C(1)	1,491 (4)	C(3)–N(2)	1,484 (4)
C(4)–C(3)	1,500 (5)	O(4)–C(4)	1,210 (4)
O(5)–C(4)	1,312 (3)		

(b) Bindungswinkel (°)

O(2)–P–O(1)	105,8 (1)	O(3)–P–O(1)	118,9 (1)
O(3)–P–O(2)	111,8 (1)	C(1)–P–O(1)	108,9 (1)
C(1)–P–O(2)	104,3 (2)	C(1)–P–O(3)	106,3 (1)
N(2)–C(1)–P	111,7 (2)	C(3)–N(2)–C(1)	113,5 (2)
C(4)–C(3)–N(2)	112,0 (3)	O(4)–C(4)–C(3)	124,0 (3)
O(5)–C(4)–C(3)	109,9 (3)	O(5)–C(4)–O(4)	126,1 (3)

wurde minimalisiert. Die Positionen aller Wasserstoffatome konnten in Differenz-Synthesen lokalisiert werden und wurden zusammen mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Eine abschliessende Differenz-Synthese zeigte, dass kein Bereich der Struktur eine Elektronendichte von höher als  $0,46 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  besass. Komplexe Neutralatom-Formfaktoren wurden für die Nichtwasserstoffatome verwendet (Cromer & Waber, 1965; Cromer & Liberman, 1970). Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.† Die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  der Nichtwasserstoffatome in Tabelle 1 sind nach der Gleichung  $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$  (Willis & Pryor, 1975) berechnet worden.

**Diskussion.** Fig. 1 zeigt eine perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von Glyphosate. Durch die Röntgenstrukturanalyse wird bestätigt, dass N(2) in Glyphosate protoniert ist. Die negativ geladene Phosphorylsauerstoffatome O(1) und O(3) sind 2,99 (1) bzw. 3,11 (1) Å vom positiv geladenen Stickstoffatom N(2) entfernt. Die entsprechenden Torsionswinkel O(1)–P–C(1)–N(2) und O(3)–P–C(1)–N(2) sind  $-37,5 (2)$  bzw.  $-166,7 (2)^\circ$ . Dagegen ist N(2) nur 2,73 (1) von O(3) und 2,82 (1) Å von O(1) in benachbarten Molekülen entfernt. Mit diesen Atomen bildet N(2) intermolekulare N–H...O Wasserstoffbrückenbindungen. Zusätzlich bilden O(1) und O(3) mit O(5) bzw. O(2) intermolekulare O...H–O Wasserstoffbrückenbindungen von Länge 2,57 (1) bzw. 2,62 (1) Å.

† Eine Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome sowie eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35784: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

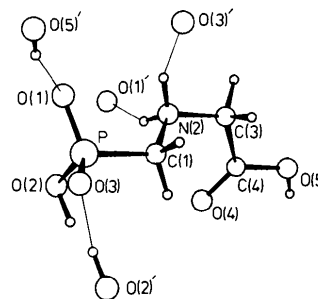


Fig. 1. Perspektivische Darstellung von Glyphosate. Wasserstoffbrückenbindungen werden durch einfache Linien gekennzeichnet.

Im Glycin-Skelett befinden sich C(1) und C(4) *gauche* zueinander [Torsionswinkel =  $74,5 (3)^\circ$ ]. Der intramolekulare Abstand N(2)...O(4) von 2,76 (1) Å ist wesentlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien. Eine Ebene wird durch die Atome N(2), C(3), C(4) und O(4) gebildet [Torsionswinkel N(2)–C(3)–C(4)–O(4) =  $2,1 (3)^\circ$ ], so dass der Carbonylsauerstoff so nah wie möglich an dem positiv geladenen Stickstoff N(2) kommen kann. In dieser Konformation ist die Rotation um die Bindung N(2)–C(3) durch sterische Kontakte zwischen O(4) und den C(1)-Wasserstoffatomen teilweise behindert. Der Abstand O(4)...H(11) ist nur 2,53 Å. Es ist deshalb zu vermuten, dass eine solche Konformation auch in Lösung von Bedeutung sein könnte.

#### Literatur

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 FRANZ, J. E. (1978). *Advances in Pesticide Science*, Bd. 2, Herausgeber H. GEISSBÜHLER, S. 131–147. Oxford: Pergamon Press.  
 WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, S. 101–102. Cambridge Univ. Press.